

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-049713

(43)Date of publication of application : 02.03.1993

(51)Int.Cl.

A63B 37/00
C09D127/12
C09D175/06

(21)Application number : 03-237432

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 23.08.1991

(72)Inventor : EGASHIRA YOSHINORI
TOMITA SEISUKE

(54) GOLF BALL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the flying distance and improve the weather-proofness and contamination resistance by forming a coated layer of the solvent-dissolved type thermosetting type fluororesin paint on the surface of a golf ball.

CONSTITUTION: A coating layer of the fluororesin paint which can be hardened at a normal temperature and forms a coated film which can be dissolved into a solvent before hardening and becomes solvent-resistive after hardening is formed on the surface of a golf ball. As the fluororesin, is used the polymer having hydroxyl groups in the polymer chain, e.g. the fluoroethylene-vinyl ether copolymer which contains the fluoroethylene unit and the vinyl ether unit represented by $\text{CH}_2\text{CHOR}_1\text{CH}_2\text{CHOR}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHOR}_3\text{COOH}$ (R_1 is a monovalent hydrocarbon group such as alkyl group and cycloalkyl group, and each of R_2 and R_3 is a bivalent hydrocarbon group such as alkylene group). As the solvent for the fluororesin, is used xylene, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

PAT-NO: JP405049713A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 05049713 A**

TITLE: **GOLF BALL**

PUBN-DATE: March 2, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

EGASHIRA, YOSHINORI

TOMITA, SEISUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

BRIDGESTONE CORP

N/A

APPL-NO: JP03237432

APPL-DATE: August 23, 1991

INT-CL (IPC): A63B037/00, C09D127/12, C09D175/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the flying distance and improve the weather-proofness and contamination resistance by forming a coated layer of the solvent-dissolved type thermosetting type **fluororesin** paint on the surface of a **golf ball**.

CONSTITUTION: A coating layer of the **fluororesin** paint which can be hardened at a normal temperature and forms a coated film which can be dissolved into a solvent before hardening and becomes solvent-resistive after hardening is formed on the surface of a **golf ball**. As the **fluororesin**, is used the polymer having hydroxyl groups in the polymer chain, e.g. the fluoroethylene-vinyl ether copolymer which contains the fluoroethylene unit and the vinyl ether unit represented by $\text{CH<SB>2</SB>CHOR<SP>1</SP>CH<SB>2</SB>CHOR<SP>2</SP>OH}$, $\text{CH<SB>2</SB>CHOR<SP>3</SP>COOH}$ (R<SP>1</SP> is a monovalent hydrocarbon group such as alkyl group and cycloalkyl group, and each of R<SP>2</SP> and R<SP>3</SP> is a bivalent hydrocarbon group such as alkylene group). As the solvent for the **fluororesin**, is used xylene, etc.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-49713

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 3 B 37/00	L	7318-2C		
C 0 9 D 127/12	P F G	9166-4J		
175/06	P H R	8620-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-237432

(22)出願日 平成3年(1991)8月23日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 江頭 嘉則

埼玉県入間郡日高町武蔵台7丁目6の6

(72)発明者 冨田 誠介

埼玉県所沢市久米151-15松ヶ丘1-3-7

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 ゴルフボール

(57)【要約】

【構成】 溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜層を表面に持つゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、飛距離が増大し、かつ耐候性、耐汚染性(防汚性、除染性)に優れたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜層を表面に持つゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、飛距離が増大し、しかも耐候性、耐汚染性に優れたゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ゴルフボールは、糸巻きゴルフボール及びソリッドゴルフボールのいずれの場合でも、その表面に塗膜が形成されている。

【0003】この塗膜の働きは、カバー材を保護し、ボールに光沢を付与して美観を改善することにあり、かかる塗膜を形成するためのゴルフボール用塗料に要求される特性には、ゴルフクラブで打撃される時の打撃耐久性、バンカーショット時の耐砂摩耗性、耐草汁汚染性、屋外に長時間放置されても変色しない耐候性、耐水性などがある。

【0004】従来、上記特性を満足するものとして使用されているゴルフボール用塗料は、ポリエステルポリオールと多官能イソシアネート硬化剤とを触媒の存在下に硬化させる2液型ウレタン樹脂塗料であるが、従来のこの種のポリウレタン塗膜は、泥汚れや草汁汚れに対して十分な耐性を持っているとはいえず、繰り返し使用の間に初期の外観とはかけ離れた汚れがしみついたような、美観が損なわれたボールになり易い。

【0005】即ち、従来のゴルフボールは、美観に影響を与える汚れに対する耐性（防汚性）、及びその汚れのとれ易さが不十分であり、この点の解決が望まれる。

【0006】一方、ゴルフボールにとって、飛び性能に優れていることは最も望まれる性能であり、このため従来よりディンプルの配置や形状、ゴルフボールの材質等の点で種々提案があるが、更にゴルフボールの飛距離をより増大させる提案が要望される。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、飛距離が増大し、耐候性、耐汚染性に優れたゴルフボールを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ゴルフボール表面に溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜層を形成した場合、飛距離の増大を図ることができ、また耐候性、耐汚染性を顕著に改良し得ることを知見した。

【0009】即ち、従来よりゴルフボールの表面にテトラフルオロエチレン粉末を含む溶液を塗着又は含浸させることによって、打球感に優れた硬質皮膜を形成させ、劣化並びに損傷を防止することが提案されている（実公

2

ルオロエチレン粉末分散溶液を用いる提案は、ポリテトラフルオロエチレン粉末を均一に溶液中に分散するのが難しく、また、コーティングを均一に施すことも困難である上、通常のカバー材に対する密着の点でも問題があり、実用的でない。

【0010】これに対し、上記溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜は、従来のポリウレタン塗膜と同様にゴルフボール表面に密着良く強固に形成され、しかもスプレー法等の通常の塗装法を採用して簡単に塗工し得るものである。また、このように強固な塗膜が形成されるので、繰り返しの打撃にも剥落することもなく、カバー材を保護する機能を長期に亘り確実に発揮すると共に、この塗膜は顕著な耐候性を有する上、草汁や赤土等に対する耐汚染性に優れ、汚れ難く、しかも汚れがついても拭き取りや水洗により容易に除去し得、この場合拭き取りや水洗によって上記塗膜が剥落するようなことはないので、再度かかる性能を有効に発揮し、従って長期使用後でも良好な外観を維持するものである。

【0011】更に、上記塗膜が表面に形成されたゴルフボールは、飛び性能にも優れ、飛距離が増大する。

【0012】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明のゴルフボールは表面に溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜を形成したものである。

【0013】ここで、ゴルフボールとしては、糸巻きゴルフボールでもワンピースボールやツーピースボール等のソリッドゴルフボールでもよい。また、これらゴルフボールの形成材料、特にカバー材の種類も限定されないが、熱可塑性アイオノマー樹脂、バラタカバーといわれるトランスイソブレンを主体としたカバー材組成物などが好適である。

【0014】本発明に用いる上記塗料のフッ素樹脂としては、常温で硬化することができ、しかも硬化前には溶剤に可溶であるが、硬化後には十分な耐溶剤性を持つ塗膜を形成することができるものが好適で、かかるものとしてポリマー鎖に水酸基を有するもの、具体的にはフルオロエチレン単位と CH_2CHOR^1 、 $\text{CH}_2\text{CHOR}^2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CHOR}^3\text{COOH}$ （ R^1 はアルキル基、シクロアルキル基等の一価炭化水素基、 R^2 、 R^3 はアルキレン基等の二価の炭化水素基）で示されるビニルエーテル単位とを有するフルオロエチレンービニルエーテル共重合体を用いることが好ましい。この場合、この共重合体としては、フッ素含量が20～40重量%、OH価が40～150mg KOH/g、COOH価が0～50mg KOH/g、分子量 M_n が2,000～100,000（GPC）であるものが好ましい。

【0015】このフッ素樹脂は、キシレン、トルエン、酢酸エチル、メチルセロソルブ、ブチルアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等に溶解し、従ってこれらを溶剤として用いることができる。

【0016】また、このフッ素樹脂は、イソシアネー

50

ト、メラミン等を硬化剤として用いて架橋硬化させることができる。この場合、イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートの縮合体、付加体又はブロック体を使用することができるが、いずれにしても無黄変型イソシアネートを使用することが好ましい。

【0017】フッ素樹脂とイソシアネート、メラミン等の硬化剤との配合比は、目標とする塗膜の物性により適宜変えることができるが、上記フッ素樹脂と硬化剤とはこれを分けて2液とし、2液タイプとして使用することが好適である。

【0018】上記フッ素樹脂塗料には、必要に応じ種々の添加剤、例えばジブチル錫ジラウレートなどの硬化触媒、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。

【0019】この塗料の塗装法としては各種の塗装法を採用することができ、例えばスプレー法等を好適に採用することができる。塗装後は、室温又は80℃以下の温度で乾燥硬化することができる。

【0020】なお、上述した溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料としては、市販品としてルミフロン（旭硝子株式会社）を用いることができる。

【0021】本発明のゴルフボールは、上記溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料による塗膜を表面に形成するものであるが、この場合該塗膜の形成は該塗膜をクリアー塗膜とし、ゴルフボール表面に直接又はゴルフボール表面をウレタン樹脂塗料等を用いて白色等に塗装し、この塗膜の上に形成してもよく、また上記フッ素樹脂塗料に顔料を配合することによりエナメル化し、これを直接ゴルフボール表面に塗工してもよい。なお、ゴルフボール表面に直接フッ素樹脂塗膜を形成する場合、ゴルフボール表面を塗膜層との密着性の向上を目的として硫酸等の薬品処理法、火えん処理法、プラズマ処理法などにより表面処理することが好ましい。また、フッ素樹脂塗膜の厚さは7～50μm、特に12～30μmとすることが好ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0023】[実施例1] ツーピースソリッドゴルフボール（ラージボール）のカバー（カバー材：熱可塑性ア
イオノマー樹脂、三井デュボンポリケミカル（株）製ハ

イミラン）上に、溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料として旭硝子株式会社製ルミフロンLF200Cを用い、主剤、硬化剤及び粘度調整剤としてシンナーを固形分が36%になるように混合したものをスプレー塗装し、60℃で90分間乾燥硬化して、25μmのクリアー塗膜を形成した。

【0024】この場合、ゴルフボールのカバーには、塗装前にアルゴンガスの低温プラズマ処理より下地処理を施した。

10 【0025】[実施例2] 溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料として旭硝子株式会社製ルミフロンFL302Cを用いた以外は実施例1と同様にして、25μmのクリアー塗膜を形成した。

【0026】[比較例1] 実施例1と同様のゴルフボールのカバー上に、ウレタン樹脂塗料を用い、主剤、硬化剤及びシンナーを固形分36%になるように混合したものをスプレー塗装し、60℃で90分間乾燥硬化して、22μmのクリアー塗膜を形成した。

20 【0027】なお、カバーには塗装前に実施例1と同様の下地処理を施した。

【0028】次に、上記ゴルフボールにつき、下記方法により草汁試験、赤土試験、水銀灯試験を行ない。試験前後のボール表面の色の变化をスガ試験機株式会社製ヤラーコンピューターにてL^{*}、a^{*}、b^{*}値で評価した。結果を表1に示す。

【0029】草汁試験

水とホウレン草とを1：1（重量比）の割合でミキサーにより混合粉砕したものを草汁液とし、これとゴルフボールをボールミルで3時間攪拌した後、ボールを取り出し、水洗し、試験前後の色変化を調べる。

【0030】赤土試験

自然の赤土と水とを1：1（容積比）の割合で混合したものとゴルフボールとをボールミルで1時間攪拌し、ボールを取り出して水洗し、試験前後の色変化を調べる。

【0031】水銀灯試験

波長280nm以上の中・近紫外線を発する東芝褪色試験用水銀ランプH400-Fの光をゴルフボールに24時間照射し、照射前後の色変化を調べる。

【0032】

【表1】

			L*	a*	b*	△E
草 汁 試 験	実 施 例 1	試 験 前	91.79	-1.26	-4.90	1.0
		試 験 後	91.81	-1.71	-3.96	
	実 施 例 2	試 験 前	91.86	-2.63	-1.96	0.9
		試 験 後	91.79	-3.04	-1.17	
	比 較 例	試 験 前	92.08	0.32	-9.45	9.2
		試 験 後	90.35	-2.92	-0.97	
赤 土 試 験	実 施 例 1	試 験 前	91.79	-1.26	-4.90	2.1
		試 験 後	90.42	-1.48	-3.32	
	実 施 例 2	試 験 前	91.93	-2.62	-2.06	1.8
		試 験 後	90.77	-2.76	-0.61	
	比 較 例	試 験 前	92.14	0.23	-8.96	2.3
		試 験 後	90.64	-0.06	-7.26	
水 銀 灯 試 験	実 施 例 1	試 験 前	91.84	-1.36	-4.84	0.8
		試 験 後	91.96	-1.63	-4.09	
	実 施 例 2	試 験 前	91.82	-2.77	-1.92	1.2
		試 験 後	91.67	-3.93	1.74	
	比 較 例	試 験 前	92.10	0.45	-10.03	2.0
		試 験 後	92.14	-0.23	-8.13	

【0033】表1の結果から明らかなように、本発明のゴルフボールは、ゴルフボールの汚れで主要因となる草汁、泥汚れに対して顕著な改善効果を示すばかりでなく、耐候性においても明確な改良効果を示すことが認められる。

【0034】〔実施例3〕バラタカバー使用糸巻きゴルフボール（ラージボール）の表面に白エナメルウレタン樹脂塗膜を形成したものに、実施例1で用いた塗料をスプレー塗装し、15μm厚さのフッ素樹脂クリアー塗膜層を形成した。

* 【0035】〔比較例2〕実施例3と同様のゴルフボール表面に白エナメル樹脂塗膜を形成したものに、比較例1と同じ組成の塗料をスプレー塗装し、15μm厚さのウレタン樹脂クリアー塗膜層を形成した。

【0036】次に、上記ゴルフボールをロボットマシンを使用して1番ウッドで45m/秒のヘッドスピードにて打撃し、その飛距離を調べた。結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

	実 施 例 3	比 較 例 2
キャリー	208.0m	207.0m
ラン	9.0m	6.5m
トータル飛距離	217.0m	213.5m

【0038】表2の結果より、本発明のゴルフボール ※に比較し、飛距離（特にラン）が増大することがわかる。は、従来のウレタン樹脂塗膜が形成されたゴルフボール※50 。

【0039】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、飛距離が増大

し、かつ耐候性、耐汚染性（防汚性、除染性）に優れたものである。

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7に記載されている発明は、(1)水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、

(2)触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3)前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行う電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。

請求の範囲8-9に記載されている発明は、(a)電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b)工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。